

**MAGNETIC RECORDING MEDIUM**

Patent Number: JP2002157727  
Publication date: 2002-05-31  
Inventor(s): MASAKI KOICHI  
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP2002157727  
Application Number: JP20000351204 20001117  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G11B5/712; H01F1/06; H01F1/08; H01F1/09  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a magnetic recording medium low in noise, having a large area and using super fine particles coated with carbon by improving dispersibility of the super fine particles in a coating liquid.

**SOLUTION:** (1) A magnetic recording medium wherein a magnetic layer is formed by applying a magnetic paint containing magnetic powder formed by subjecting ferromagnetic powder consisting of the super fine particles coated with carbon to surface oxidation treatment and a bonding agent onto a substrate. (2) A magnetic recording medium wherein a magnetic layer is formed by applying a magnetic paint containing the ferromagnetic powder consisting of the super fine particles coated with carbon, a dispersing agent and a bonding agent onto a substrate. (3) A magnetic recording medium wherein a magnetic layer is formed by applying a magnetic paint containing magnetic powder formed by subjecting the ferromagnetic powder consisting of the super fine particles coated with carbon to surface oxidation treatment, a dispersing agent and a bonding agent onto a substrate.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-157727

(P2002-157727A)

(43) 公開日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード <sup>*</sup> (参考)
G 1 1 B	5/712	G 1 1 B	5 D 0 0 6
H 0 1 F	1/06	H 0 1 F	H 5 E 0 4 0
	1/08		H
	1/09		K

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-351204(P2000-351204)

(22) 出願日 平成12年11月17日 (2000.11.17)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 正木 幸一

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム (参考) 5D006 BA07 FA09

5E040 AA04 AA07 AA11 AA14 BB04

BB05 BC01 BC08 CA06 HB05

HB14

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】塗布液中での分散性を改良することによって、低ノイズかつ大面積の炭素被覆超微粒子を使用した磁気記録媒体を得ること。

【解決手段】(1)炭素被覆超微粒子強磁性粉末を表面酸化処理した磁性粉と結合剤を含有する磁性塗料を支持体に塗布して磁性層を形成させた磁気記録媒体。(2)

炭素被覆超微粒子強磁性粉末、分散剤および結合剤を含有する磁性塗料を支持体に塗布して磁性層を形成させた磁気記録媒体。(3)炭素被覆超微粒子強磁性粉末を表面酸化処理した磁性粉、分散剤および結合剤を含有する磁性塗料を支持体に塗布して磁性層を形成させた磁気記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素被覆超微粒子強磁性粉末を表面酸化処理した磁性粉と結合剤を含有する磁性塗料を支持体に塗布して磁性層を形成したことを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 炭素被覆超微粒子強磁性粉末、分散剤および結合剤を含有する磁性塗料を支持体に塗布して磁性層を形成したことを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項3】 炭素被覆超微粒子強磁性粉末を表面酸化処理した磁性粉、分散剤および結合剤を含有する磁性塗料を支持体に塗布して磁性層を形成したことを特徴とする磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に関するもので、特に強磁性粉末や結合剤を主体とする磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して磁性層を形成した塗布型の磁気記録媒体に関し、とりわけ再生に磁気抵抗効果を利用したMRヘッドを使用したシステムへの適用に特に好適した塗布型磁気記録媒体に関するものである。本発明は炭素被覆超微粒子強磁性粉末を使用した高密度記録用磁気記録媒体に関するものでもある。

## 【0002】

【従来の技術】磁気記録技術は、媒体の繰り返し使用が可能であること、信号の電子化が容易であり周辺機器との組合せによるシステムの構築が可能であること、信号の修正も簡単にできること等の他の記録方式にはない優れた特長を有することから、ビデオ、オーディオ、コンピュータ用途等を始めとして様々な分野で幅広く利用されてきた。従来、ビデオテープ、オーディオテープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体としては強磁性酸化鉄、 $\text{Co}$ 変性強磁性酸化鉄、ニ酸化クロム、強磁性金属粉末、六方晶系フェライト等を結合剤中に分散した磁性層を非磁性支持体に塗設したものが広く用いられている。磁気記録媒体の高記録密度を達成するため、使用する信号の短波長化が強力に進められているが、信号を記録する領域の長さが使用されている磁性体の大きさと比較できる程度の大きさになると明瞭な磁化遷移状態を作り出すことができなくなるので、実質的に記録不可能となる。このため使用する最短波長に対し充分小さな粒子サイズの磁性体を開発する必要がある、磁性体の微粒子化が長年にわたり指向されている。

【0003】磁気記録用金属粉では、粒子形状を針状とし形状異方性を付与し、目的とする抗磁力を得ている。高密度記録のために強磁性金属粉を微細化して媒体の表面粗さを小さくする必要があることは当業者によく知られたことである。しかしながら磁気記録用金属粉は、微細化に伴って針状比が低下し、所望の抗磁力が得られなくなる。

【0004】最近、コンピューター用データ記録システムには、磁気抵抗効果を利用した高感度な再生ヘッド(MRヘッド)が使用されるようになり、その場合にはシステムノイズは磁気記録媒体に由来するノイズに支配されている。媒体に由来するノイズを低減するため強磁性粒子の微細化が進められているが、強磁性粒子の微細化するのに伴って熱揺らぎの影響を受け易くなり、磁化遷移領域の安定性が問題となることが推定されている。磁化の安定性は、 $K_u V / k T$  ( $K_u$ は磁気異方性定数、 $V$ は粒子体積、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度)で評価されており、 $K_u V / k T$ は50~70以上であることが好ましい。メタルテープの粒子体積と熱揺らぎに関しては、鈴木俊行らによる報告(信学技報MR97-55 P33-40 1997.11.21)がある。熱揺らぎの課題を克服するため、IEEE Trans. Mag. vol36 (1), p10-15(2000)には大きな異方性定数をもつ磁性材料の使用が提案され、候補の磁性材料として、 $\text{CoPt}$ ,  $\text{Co}_3\text{Pt}$ ,  $\text{CoCrXY}$  ( $X=\text{Ta}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $Y=\text{Nb}$ ,  $\text{B}$ ),  $\text{FePd}$ ,  $\text{FePt}$ ,  $\text{MnAl}$ ,  $\text{SnCo}$ を例示している。

【0005】また、サン(S. Sun)らは、サイエンス(Science) 287号, 1989-1992頁(2000)に単分散 $\text{FePt}$ ナノ粒子と強磁性 $\text{FePt}$ ナノ結晶超格子に関する発表を行っている。サン(S. Sun)らは、安定化と酸化防止のためfcc  $\text{FePt}$ 粒子(非磁性)をレイン酸とレイルアミンで表面処理した後、これを $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板に塗布し、窒素中で550℃で30分間熱処理し、レイン酸とレイルアミンを炭化し、 $\text{FePt}$ に固着させるとともにfcc  $\text{FePt}$ に相変化させて強磁性を発現させた炭素被覆超微粒子磁性体(炭素被覆超微粒子ナノサイズ磁性体)凝集体を得ている。この方法ではハードディスクのような比較的小さな面積の磁気記録媒体を作成することはできるが、磁気テープなどのような大面積を必要とする磁気記録媒体の製造には向いていない。大面積の磁気記録媒体を得るために炭素被覆超微粒子磁性体の粉末を調製し、これを結合剤と共に溶剤中に分散して支持体上に塗布する方法が考えられるが、本発明者の検討の結果では、この方法では分散性が悪く良好な特性を示す磁気記録媒体は得られなかった。また、サン(S. Sun)らの方法では500℃以上の高温で熱処理する工程があるため、耐熱性の劣る支持体を使うことはできなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】サン(S. Sun)らの提案は、真空技術を使用せずHDDを作成しようとする意欲的な研究であるが、熱処理に伴って膜に歪みが生じることが報告されており、大面積の磁気記録媒体を作成することができず、また耐熱性の低い支持体に適用することは困難であった。炭素被覆超微粒子磁性体を溶剤中に分散した磁性塗料を調製して大面積の塗布を行おうとしても、分散性が著しく劣るため良好な磁気記録媒体が得られない。本発明は、上記の従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、炭素被覆超微粒子磁性体の塗布液中で

の分散性を改良することによって、低ノイズかつ大面積の磁気記録媒体を得ることを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、高 $K_u$ の炭素被覆超微粒子磁性体を用い、しかも大面積の磁気記録媒体を実現させるために、それに適した高い分散性を具現する炭素被覆ナノサイズ磁性体の表面処理方法を種々検討した結果、磁性体を含む塗布液の分散性を改善できる方法を見出した。それに基づいて安定な高分散性塗布液を支持体上に適用して磁性層を形成させた磁気記録媒体を得ることができ、発明目的を達することができた。すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0008】1. 炭素被覆超微粒子強磁性粉末を表面酸化処理した磁性粉と結合剤を含有する磁性塗料を支持体に塗布して磁性層を形成したことを特徴とする磁気記録媒体。

【0009】2. 炭素被覆超微粒子強磁性粉末、分散剤および結合剤を含有する磁性塗料を支持体に塗布して磁性層を形成したことを特徴とする磁気記録媒体。

【0010】3. 炭素被覆超微粒子強磁性粉末を表面酸化処理した磁性粉末、分散剤および結合剤を含有する磁性塗料を支持体に塗布して磁性層を形成したことを特徴とする磁気記録媒体。

【0011】以下、本発明の具体的な実施の詳細を説明する。磁性体を構成する金属は、一般に永久磁石で使用される金属単体またはそれらの合金、金属間化合物が好ましく、具体的には、Co、CoPt、CoPt<sub>3</sub>、FePd、FePt、CoPt、MnAl、Fe<sub>14</sub>Ni<sub>2</sub>B、SmCo<sub>5</sub>、TbFeCoなどが好ましい金属として挙げられる。金属微粒子の平均粒径としては2～15nmが好ましく、3～10nmが更に好ましい。また、形態制御剤を使用して、針状や板状の粒子とすることも好ましい。針状とする場合、短径が2～5nmで針状非(長軸/短軸)が2～15であることが好ましい。

【0012】上記のナノサイズの金属微粒子が炭素被覆超微粒子の前駆体とも言うべき超微粒子であって、この超微粒子に炭素被覆が行なわれる。その方法は、炭素被覆FePt超微粒子の場合については、(1)高 $K_u$ の該炭素被覆超微粒子磁性体の前駆体をスパッター法や蒸着法などの既知の方法で合成し、炭素源である気化性の有機化合物を系内に導入して前駆体を被覆する。これを不活性ガス雰囲気中で静置式、回転式もしくは流動床式加熱炉を使用して525～600℃で加熱した後、粉碎、分級し炭素被覆ナノサイズ磁性体を得る、(2)湿式還元による方法として、金属イオンを微粒子状の金属に還元し、有機化合物(例えば界面活性剤)を作用させ、金属微粒子表面に吸着させ、この磁性体を上記静置式、回転式もしくは流動床式加熱炉を使用して該前駆体を噴霧乾燥し、さらに不活性ガス雰囲気中で525～600℃で加熱し、炭素被覆超

微粒子体を得る、のいずれでも行なうことができる。他の金属種の炭素被覆超微粒子の作製方法も、焼成温度、反応時間、ガス雰囲気などの条件調節は必要であるが、同様の方法が適用できる。

【0013】被覆用の炭素源としては、1, 2-ヘキサジオールなどのアルカノール類、ジオクチルエーテルなどのエーテル類、オレイン酸などの脂肪酸やステアリンアミドなどの脂肪酸アミド、ポリビニルピロリドンなどの炭素、酸素及び場合によりさらに窒素からなる有機化合物や高分子分散剤が用いられる。他の炭素被覆金属超微粒子の場合も、炭素化加熱温度がそれぞれの金属によって異なり、炭素源の有機化合物も炭素、酸素及び場合によりさらに窒素からなる有機化合物や高分子分散剤から適宜選択できるが、実質的に同じ方法によって行なわれる。金属表面に固着させる炭素は、金属磁性体に対し、30～80体積%が好ましく、30～70体積%がさらに好ましい。

【0014】炭素化加熱温度は、100～800℃、好ましくは200から600℃の範囲で金属微粒子の種類に応じて適切な温度が選択される。また、室温から200℃程度で有機化合物の粒子表面吸着を行なわせた後に200～800℃で炭素被覆を行なう2段階方式を採用することもできる。加熱時間も温度と金属超微粒子の種類、さらには炭素源化合物によって適宜適切な時間を選択するが、通常10分から120分の間が好ましい。

【0015】このようにして得られた炭素被覆超微粒子磁性体は、独立した粒子として得られているが、更に分酸性を向上させるために、粒子の表面を酸化処理するか、あるいは分散剤を添加するか、あるいはその両方を行ない、結合剤に分散させた状態で塗布液とする。

【0016】酸化処理の方法としては、得られた炭素被覆超微粒子磁性体を気相もしくは液相で酸化剤を作用させ、被覆した炭素層を削減するとともに表面官能基を導入する方法であり、これによって磁性塗料における分散性を向上することができる。気相酸化剤としては、空気、オゾン、窒素酸化物、硝酸及びこれらの混合物が好ましく、液相酸化剤としては、硝酸、過マンガン酸カリ、次亜塩素酸、次亜塩素酸ナトリウム、臭素水溶液、オゾン水溶液を用いることができる。ナノサイズ磁性体の耐候性が十分優れている場合、酸化処理は液相、気相処理の何れで行なってもかまわないが、該磁性体が水に対し活性な場合は気相処理によるのが好ましい。

【0017】被覆層に均一な反応を起こすためには、ナノサイズ磁性体を流動状態に保つことが必要で、酸化性ガスで流動化された流動床方式、常に攪拌運動を与えられる固定床方式、あるいはロータリーキルン方式を採用することこのましい。酸化剤を含む表面に官能基が導入され、結合剤との相互作用が増加し分散性が向上する以外にも、酸化剤は比較的結晶化度が低い部分を選択的に酸化するので、酸化処理を行うことで1次粒子が生成し

やすくなり好ましい。酸化処理温度は酸化剤との組合せで決まり、酸化処理を組み合わせることも好ましい。例えば、30～150℃で乾燥空気とオゾンにより酸化処理を行ない、150～250℃で $\text{NO}_2$ を使用して粒子表面を被覆した炭素層の酸化を行なう方法も用いることができる。酸化処理時間は、酸化剤、酸化温度との組合せのもとで最適な時間が選択される。その時間は、一般に3～60分である。

【0018】また、前記したように、分散剤を用いることによって、炭素被覆超微粒子磁性体の分散性を向上することもできる。分散剤としてはカーボンブラックの分散剤を用いるのが好ましく、特に顔料分散剤を使用することが分散性を高める上で好ましい。本発明で使用できる顔料分散剤の例としては、有機色素を原料とした顔料分散剤が挙げられる。本発明の顔料分散剤の原料となる有機色素としては、一般に市販されている染料または顔料を使用することもできる。例えば、アントラキノン系色素、アゾ系色素、フタロシアニン系色素、キナクリドン系色素、ジオキサジン系色素、アントラピリミジン系色素、アンサンスロン系色素、インダンスロン系色素、フラバンスロン系色素、ピランスロン系色素、ペリノン系色素、ペリレン系色素、チオインジゴ系色素、トリフェニルメタン系色素、イソインドリノン系色素などの顔料または染料である。具体的には、例えば色材工学ハンドブック(色材協会編集、1989年、319頁)、及び特開平1-232524、特開平6-259758などの各公報に記載されている顔料分散剤が好ましい。これらの顔料分散剤を一種または二種以上を組み合わせても良い。炭素被覆超微粒子磁性体の分散性向上においては上記の表面酸化処理または分散剤添加単独でも組み合わせても良く、組み合わせることにより最も分散性を高めることができる。

【0019】本発明の磁気記録媒体における磁性層の結合剤樹脂としては、従来公知の熱可塑系樹脂、熱硬化系樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用できる。熱可塑系樹脂としては、ガラス転移温度が $-100 \sim 150^\circ\text{C}$ 、数平均分子量が $1000 \sim 200000$ 、好ましくは $10000 \sim 100000$ 、重合度が $50 \sim 1000$ の樹脂が用いられる。

【0020】熱可塑性の結合剤樹脂としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテルから選ばれるモノマーを構成モノマーとする重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂が挙げられる。

【0021】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン

樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等が挙げられる。

【0022】前記の結合剤樹脂に、より優れた強磁性粉末の分散効果と磁性層の耐久性を得るためには必要に応じ、 $\text{COOM}$ 、 $\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、 $\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、 $\text{OH}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{N}^+\text{R}_3$ ( $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ はアルキル基、アルケニル基、アシル基、アリル基)、エポキシ基、 $\text{SH}$ 、 $\text{CN}$ 、などの基から選ばれる少なくとも一つ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-8} \sim 10^{-1} \text{ ml/g}$ であり、好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ ml/g}$ である。

【0023】本発明の磁気記録媒体に用いられる結合剤樹脂は、強磁性粉末に対し、 $5 \sim 50$ 質量%の範囲、好ましくは $10 \sim 30$ 質量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は $5 \sim 100$ 質量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は $2 \sim 50$ 質量%、ポリイソシアネートは $2 \sim 100$ 質量%の範囲でこれらを組み合わせ用いるのが好ましい。

【0024】本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、破断伸びが $100 \sim 2000\%$ 、破断応力は $0.05 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ 、降伏点は $0.05 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ であることが好ましい。

【0025】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールNデスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せでもちいることができる。

【0026】本発明の磁気記録媒体の磁性層中には、通常、潤滑剤、研磨剤、分散剤、帯電防止剤、分散剤、可塑剤、防黴剤などを始めとする種々の機能を有する素

10

20

30

40

50

材をその目的に応じて含有させる。

【0027】本発明の磁性層に使用する潤滑剤としては、ジアルキルポリシロキサン（アルキルは炭素数1～5個）、ジアルコキシポリシロキサン（アルコキシは炭素数1～4個）、モノアルキルモノアルコキシポリシロキサン（アルキルは炭素数1～5個、アルコキシは炭素数1～4個）、フェニルポリシロキサン、フロロアルキルポリシロキサン（アルキルは炭素数1～5個）などのシリコンオイル；グラファイト等の導電性微粉末；二硫化モリブデン、二硫化タングステンなどの無機粉末；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン塩化ビニル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック微粉末； $\alpha$ -オレフィン重合体；常温で固体の飽和脂肪酸（炭素数10から22）；常温で液状の不飽和脂肪酸炭化水素（ $n$ -オレフィン二重結合が末端の炭素に結合した化合物、炭素数約20）；炭素数12～20個の一塩基性脂肪酸と炭素数3～12個の一価のアルコールから成る脂肪酸エステル類、フルオロカーボン類等が使用できる。

【0028】上記の中でも飽和脂肪酸と脂肪酸エステルが好ましく、両者を併用することがより好ましい。脂肪酸エステルの原料となるアルコールとしてはエタノール、ブタノール、フェノール、ベンジルアルコール、2-メチルブチルアルコール、2-ヘキシルデシルアルコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、 $s$ -ブチルアルコール等の系モノアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ソルビタン誘導体等の多価アルコールが挙げられる。同じく脂肪酸としては酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、アラキシン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、パルミトレイン酸等の脂肪酸カルボン酸またはこれらの混合物が挙げられる。

【0029】脂肪酸エステルとしての具体例は、ブチルステアレート、 $s$ -ブチルステアレート、イソプロピルステアレート、ブチルオレエート、アミルステアレート、3-メチルブチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-ヘキシルデシルステアレート、ブチルパルミテート、2-エチルヘキシルミリステート、ブチルステアレートとブチルパルミテートの混合物、ブトキシエチルステアレート、2-ブトキシ-1-プロピルステアレート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルをステアリン酸でアシル化したもの、ジエチレングリコールジパルミテート、ヘキサメチレンジオールをミリスチン酸でアシル化してジオールとしたもの、グリセリンのオレエート等種々のエステル化合物を挙げるこ

とができる。

【0030】さらに、磁気記録媒体を高湿度下で使用するとしばしば生ずる脂肪酸エステルの加水分解を軽減するために、原料の脂肪酸及びアルコールの分岐／直鎖、シス／トランス等の異性構造、分岐位置を選択することがなされる。これらの潤滑剤は結合剤100質量部に対して0.2～20質量部の範囲で添加される。

【0031】潤滑剤としては、更に以下の化合物を使用することもできる。即ち、シリコンオイル、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化ほう素、弗化黒鉛、フッ素アルコール、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステル、二硫化タングステン等である。

【0032】本発明の磁性層に用いられる研磨剤としては、平均粒子径が2～150nmのである粒子が有効であり、好ましくは5～100nmである。 $\alpha$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、人工ダイヤモンド、 $^{60}\text{C}$ をはじめとするフラーレン、カーボンナノチューブ、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等が使用される。これらの研磨剤の例として、住友化学性 $\alpha$ -アルミナ HT-100、HT-82、HT-80、HT-70、グラファイトと火薬を混合し爆発させた平均径4～10nmの人工ダイヤモンド、東名ダイヤモンド製MD-100(平均径～100nm)、戸田工業社製 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  DN-001(平均径～10nm)、DN-002(平均径～20nm)、北興化学製 $\text{ZrO}_2$  HZ-N(平均径～30nm)、HZ-Y3M(平均径～40nm)などが上げられる。

【0033】研磨剤を単体で使用するだけでなく、2種類以上の研磨剤を併用することも好適で、微粒子ダイヤモンドの場合は他の研磨剤と併用することで、磁性体に対する添加量を0.1%程度に減少することができる。これら研磨剤の合計量は磁性体100質量部に対して1～20質量部、望ましくは1～15質量部の範囲で添加される。1質量部より少ないと十分な耐久性が得られず、20質量部より多すぎると表面性、充填度が劣化する。これら研磨剤は、あらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。

【0034】本発明の磁気記録媒体は、表面が炭素で被覆された強磁性金属粉を使用しているので前記非磁性粉末を加えるだけでよい場合が多いが、前記非磁性粉末の他に帯電防止剤として導電性粒子を含有することもできる。しかしながら、上層の飽和磁束密度を最大限に増加させるためにはできるだけ最上層への添加は少なくし、上層以外の塗布層に添加するのが好ましい。帯電防止剤としては特に、カーボンブラックを添加することは、媒体全体の表面電気抵抗を下げる点で好ましい。

【0035】本発明に使用できるカーボンブラックはゴム用ファーンズブラック、ゴム用サーマルブラック、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。比表面積は5～500 $\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は10～1500 $\text{ml}/100\text{g}$ 、粒子径は5～300nm、PHは2～10、含水率は0.1～10%、タッパ密度は0.1～1 $\text{g}/\text{cm}^3$ 、

が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800, 700, VULCAN XC-72, 旭カーボン社製, #80, #60, #55, #50, #35, 三菱化学社製, #3030B, #3040B, #3050B, #3230B, #3350B, #9180B, #2700, #2650, #2600, #2400B, #2300, #950B, #900, #1000, #95, #30, #40, #10B, MA230, MA220, MA77, コンロンピアカーボン社製, CONDUCTEX SC, RAVEN 150, 50, 40, 15, ライオンアグゾ社製ケッチェンブラックEC, ケッチェンブラックECDJ-500, ケッチェンブラックECDJ-600などがあげられる。

【0036】また、カーボンブラックは、分散剤などで表面処理したり、表面を酸化処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもよい。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもよい。磁性層にカーボンブラックを使用する場合は磁性体に対する量は0.1~30質量%で用いることが好ましい。さらに非磁性層には全非磁性粉末に対し3~20質量%含有させることが好ましい。

【0037】一般的にカーボンブラックは帯電防止剤としてだけでなく、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは、その種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0038】本発明の磁気記録媒体において、磁性層下層に形成する場合の非磁性層は、非磁性粉末を結合剤樹脂中に分散した層である。その非磁性層に使用される非磁性粉末には、種々のものが使用できる。例えば、 $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどが単独または組合せで使用される。微細で粒度がそろっているものとして、 $\alpha$ -酸化鉄、ゲータイト、酸化チタン、酸化亜鉛が好適である。これら非磁性粉末の粒子サイズは0.01~1 $\mu$ mが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせ、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。使用する結合剤樹脂との相互作用を大きく

し分散性を改良するために、使用する非磁性粉末が表面処理されていてもよい。

【0039】表面処理物としては、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナなどの無機物により処理でも、カップリング剤による処理でもよい。タップ密度は0.3~2g/cm<sup>3</sup>、含水率は0.1~5質量%、pHは2~11、比表面積は5~100m<sup>2</sup>/g、が好ましい。前記非磁性粉末の形状は針状、球状、サイコロ状、板状のいずれでもよい。本発明により得られる磁気記録媒体の下層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100, HIT-80, 戸田工業製 $\alpha$ -酸化鉄DPN-250BX, DPN-245, DPN-270BX, DPN-550BX, DPN-550RX, DBN-450BX, DBN-650RX, DAN-850RX, 石原産業製酸化チタンTTO-51B, TTO-55A, TTO-55B, TTO-55C, TTO-55S, TTO-55D, SN-100, チタン工業製酸化チタンSTT-4D, STT-30D, STT-30, STT-65C, テイカ製酸化チタンMT-100S, MT-100T, MT-150W, MT-500B, MT-600B, MT-100F, MT-500HD, 堺化学製FINEX-25, BF-1, BF-10, BF-20, STM, 同和鉱業製酸化鉄DEFIC-Y, DEFIC-R, 日本アエロジル製AS2BM, TiO<sub>2</sub>P25、宇部興産製100A, 500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。

【0040】本磁気記録媒体の非磁性支持体は、通常、厚みが3~100 $\mu$ m、テープ状で使用する時は望ましくは3~20 $\mu$ m、フレキシブルディスクとして使用する場合は25~80 $\mu$ mが好ましく、非磁性支持体状に設ける非磁性層は、0.5~5.0 $\mu$ m、好ましくは0.5~3 $\mu$ mである。また、前記磁性層及び前記非磁性層以外の他の層を目的に応じて形成することは、前記磁性層を最上層にして、前記非磁性層をその下層にする構成である限り許される。例えば、非磁性支持体と下層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもよい。この厚みは0.01~1 $\mu$ m、好ましくは0.05~0.3 $\mu$ mである。また、非磁性支持体性の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~1.0 $\mu$ m、好ましくは0.3~0.8 $\mu$ mである。これらの中間層、バックコート層は公知のものが使用できる。円盤状磁気記録媒体の場合、両面もしくは両面に上記層構成を設けることができる。

【0041】本発明で使用される非磁性支持体には特に制限はなく、通常使用されているものを用いることができる。非磁性支持体を形成する素材の例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリサルホ



ン、ポリエーテルサルホン等の各種合成樹脂のフィルム、およびアルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を挙げることができる。

【0042】本発明の目的を有効に達成するには、非磁性支持体の表面粗さは、中心線平均表面粗さ  $R_a$  (カットオフ値  $0.25\text{ mm}$ ) で  $0.03\text{ }\mu\text{m}$  以下、望ましくは  $0.02\text{ }\mu\text{m}$  以下、さらに望ましくは  $0.01\text{ }\mu\text{m}$  以下である。また、これらの非磁性支持体は単に前記中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、 $1\text{ }\mu\text{m}$  以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて非磁性支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーの一例としては、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ti}$  などの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機樹脂微粉末があげられる。本発明に用いられる非磁性支持体のウェブ走行方向の  $F-5$  値は好ましくは  $5\sim 50\text{ kg/mm}^2$ 、ウェブ幅方向の  $F-5$  値は好ましくは  $3\sim 30\text{ kg/mm}^2$  であり。ウェブ長い手方向の  $F-5$  値がウェブ幅方向の  $F-5$  値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。

【0043】また、支持体のウェブ走行方向および幅方向の  $100^\circ\text{C}$  30分での熱収縮率は、好ましくは  $3\%$  以下であり、さらに望ましくは  $1.5\%$  以下である。また、 $80^\circ\text{C}$  30分での熱収縮率は、好ましくは  $1\%$  以下で、さらに望ましくは  $0.5\%$  以下である。破断強度は、両方向とも  $5\sim 100\text{ kg/mm}^2$  ( $4.9\sim 98\times 10^7\text{ Pa}$ ) であり、弾性率は  $100\sim 2000\text{ kg/mm}^2$  ( $9.8\sim 196\times 10^8\text{ Pa}$ ) であることが望ましい。

【0044】本発明で用いられる有機溶媒は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノールなどのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサンなどのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロルベンゼン等の塩素化炭化水素類、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -ジメチルホルムアミド、ヘキサン等を任意の比率で使用できる。これら有機溶媒は必ずしも  $100\%$  の純度のものではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分が含まれていてもよいが、不純分は  $30\%$  以下が好ましく、さらに好ましくは  $10\%$  以下で

ある。本発明に用いる有機溶媒は必要ならば磁性層と中間層でその種類、量を変えて用いることもできる。例えば、第一層に揮発性の高い溶媒をもちい表面性を向上させる、第一層に表面張力の高い溶媒 (シクロヘキサノン、ジオキサンなど) を用い塗布の安定性をあげる、第二層の溶解性パラメータの高い溶媒を用い充填度を上げるなどがその例としてあげられるが、これらの例に限られないことは無論である。

【0045】本発明の磁気記録媒体は、前記強磁性粉末と結合剤樹脂、及び必要により他の添加剤と共に有機溶媒を用いて混練分散し、磁性塗料を非磁性支持体上に塗布し、必要に応じて配向、乾燥して得られる。

【0046】本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上に分かれて行なわれてもよい。本発明に使用する磁性体、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加することができる。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加することもできる。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程に分割して投入してもよい。

【0047】磁性塗料の混練分散に当たっては、各種の混練機が使用される。例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ベブルミル、トロンミル、サンドグラインダー、ゼグバリ (Szegevari)、アトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速衝撃ミル、ディスパー、ニーダー、高速ミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機などを用いることができる。

【0048】本発明の目的を達成するためには、従来公知の製造技術を工程の一部に用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより初めて本発明の磁気記録媒体の高い  $B_r$  (残留磁束密度) を得ることができる。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は、磁性体と結合剤のすべてまたはその一部 (ただし全結合剤の  $30\%$  以上が好ましい) および磁性体  $100$  質量部に対し  $15\sim 500$  質量部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平  $1-106338$  号公報、特開昭  $64-79274$  号公報に記載されている。本発明では、特開昭  $62-212933$  号公報に示されるような同時重層塗布方式を用いることにより、より効率的な生産を行なうことができる。

【0049】非磁性支持体上に2層以上の塗布層を形成させることも高記録密度の磁気記録媒体を製造する上で有効であり、同時塗布方式は超薄層の磁性層を作り出すことができるので特に優れている。その同時塗布方式としてウェット・オン・ウェット方式の具体的な方法とし



ては、

【0050】(1)磁性塗料で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置によりまず下層を塗布し、その層がまだ湿潤状態にあるうちに、例えば、特公平1-46186号公報、特開昭60-238179合公報及び特開平2-265672号公報に開示されている非磁性支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法、

【0051】(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報及び特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵した塗布ヘッドにより、下層の塗布液及び上層の塗布液をほぼ同時に塗布する方法、

【0052】(3)特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により、上層及び下層をほぼ同時に塗布する方法、等が挙げられる。

【0053】ウェット・オン・ウェット方式で塗布する場合、磁性層用塗布液と非磁性層用塗布液の流動特性はできるだけ近い方が、塗布された磁性層と非磁性層の界面の乱れがなく厚さが均一な厚み変動の少ない磁性層を得ることができる。塗布液の流動特性は、塗布液中の粉末粒子と結合剤樹脂の組み合わせに強く依存するので、特に、非磁性層に使用する非磁性粉末の選択に留意する必要がある。また、磁性塗料で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布などの塗布装置で下層を塗布し、乾燥して、さらに必要によりカレンダー処理を行なった後、さらにその上にグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布などの塗布装置で磁性層を塗布する逐次塗布方法も可能である。

【0054】本発明の磁気記録媒体の磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは $100\text{ mg/m}^2$ 以下、さらに好ましくは $10\text{ mg/m}^2$ 以下であり、磁性層に含まれる残留溶媒が非磁性層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。

【0055】磁性層が有する空隙率は下層、最上層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは10容量%以下である。非磁性層の空隙率が磁性層の空隙率より大きいほうが好ましいが非磁性層の空隙率が5容量%以上であれば小さくてもかまわない。

【0056】本発明の磁気記録媒体は下層と最上層を有するが、目的に応じ下層と最上層でこれらの物理特性を変えることができる。例えば、最上層の弾性率を高くして走行耐久性を向上させると同時に、下層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0057】このような方法により、支持体上に塗布された磁性層は、必要により層中の強磁性粉末を配向させ

る処理を施したのち、形成した磁性層を乾燥する。又必要により表面平滑化加工を施したり、所望の形状に裁断したりして、本発明の磁気記録媒体を製造する。以上の最上層用の組成物および下層用の組成物を溶剤と共に分散して、得られた塗布液を非磁性支持体上に塗布し、配向乾燥して、磁気記録媒体が得られる。

【0058】磁性層の0.5%伸びでの弾性率はウェブ塗布方向、幅方向とも望ましくは $100\sim2000\text{ kg/mm}^2$  ( $9.8\sim196\times10^8\text{ Pa}$ )、破断強度は望ましくは $1\sim30\text{ kg/cm}^2$  ( $9.8\sim29.6\times10^4\text{ Pa}$ )、磁気記録媒体の弾性率はウェブ塗布方向、幅方向とも望ましくは $100\sim1500\text{ kg/mm}^2$  ( $9.8\sim14.7\times10^8\text{ Pa}$ )、残留のびは望ましくは0.5%以下、 $100^\circ\text{C}$ 以下のあらゆる温度での熱収縮率は望ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下、もっとも望ましくは0.1%以下である。

【0059】0

本発明の磁気記録媒体は、ビデオ用途、オーディオ用途などのテープであってもデータ記録用途のフロッピー（登録商標）ディスクや磁気テープであってもよいが、ドロップ・アウトの発生による信号の欠落が致命的となるデジタル記録用途の媒体に対しては特に有効である。更に、下層を非磁性層とし、最上層の厚さを $0.5\mu\text{m}$ 以下とすることにより、電磁変換特性が高い、オーバーライト特性が優れた、高密度で大容量の磁気記録媒体を得ることができる。

【0060】

【実施例】本発明の新規な特長を以下の実施例で具体的に説明するが、本発明は以下に限定されない。

#### 1. 磁性体の製法と後処理

空気が存在しない条件で、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$  (197g, 0.5mol), 1,2-ヘキサンジオール (390g, 1.5mol), ジオクチルエーテル (20リットル) を混合し $100^\circ\text{C}$ に加熱した。酢酸 (0.16リットル, 0.5mol), オレイルアミン (0.17リットル, 0.5mol),  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (0.13リットル, 1mol) を添加し、混合物を還流しつつ $300^\circ\text{C}$ に加熱し、30分保持した。加熱源を除去し、反応物を室温まで冷却する。冷却後、空気雰囲気として次の操作を行った。エタノール (約40リットル) を添加し黒色の反応物を沈殿させ、遠心分離した。黄褐色の粘稠液体を除去し、黒色沈殿物を酢酸 (5% 0.05リットル) とオレイルアミン (5% 0.05リットル) が存在するヘキサン (約25リットル) に分散し、エタノール (約20リットル) を添加することで沈殿させ、遠心分離した。生成物をヘキサン (約20リットル) に分散させ、未溶解の沈殿物を除去するため遠心分離し、エタノール (約15リットル) を添加し沈殿を形成し、遠心分離した。遠心分離物を $125^\circ\text{C}$ に保たれた窒素雰囲気スプレードライヤー中で噴霧乾燥し、乾燥粉を捕集した。乾燥粉のX線回折は、fcc構造を示していた。

【0061】乾燥粉を焼成装置にいれ窒素置換したのち、15分で $550^\circ\text{C}$ に昇温し、30分保持し、窒素中で冷却

した。得られた炭素被覆粒子を透過型電顕で観察したところ金属部の平均径6nm(径の変動係数:標準偏差/平均値は8%)であった。得られた粒子のX線回折はfcc構造で、磁性を有していた。得られた磁性粒子を回転式加熱炉に入れ、表1に示す酸化剤と処理条件で回転させつ

表1

番号	酸化剤 (体積%)	温度 (°C)	時間 (分)	Hc(kA/m)	$\sigma_s(A \cdot m^2/kg)$	平均径 (nm)	変動係 数(%)
A	O <sub>2</sub> 1% 窒素 99%	75	30	255	60.3	6.1	9
B	O <sub>2</sub> 1% 窒素 99%	100	20	279	65.1	6.3	8
C	O <sub>2</sub> 3% 窒素 97%	75	30	263	66.2	6.2	8
D	なし	—	—	239	60.7	6.0	8

【0063】2. 磁性体の製法と後処理  
CoSO<sub>4</sub>水溶液(濃度1mol)10リットルに窒素をバブリングさせ、容器に付属する攪拌機で攪拌しつつ、NaBH<sub>4</sub>水溶液(1mol)20リットルを添加し、金属Coを生成させた。次いで、オレイン酸ナトリウム溶液(5%)1リットルを添加し、金属Coにオレイン酸を吸着させた。黒色沈殿物をろ過し、純粋で洗浄し、塩類を除去した。黒色沈殿物をオレイン酸(5% 0.05リットル)とトリメチルアミン(5% 0.05リットル)が存在するヘキサン(約25リットル)に分散し、エタノール(約20リットル)を添加することで沈

表2

番号	酸化剤 (体積%)	温度 (°C)	時間 (分)	Hc(kA/m)	$\sigma_s(A \cdot m^2/kg)$	平均径 (nm)	変動係 数(%)
E	O <sub>2</sub> 1% 窒素 99%	75	30	100	95.3	13.1	8
F	O <sub>2</sub> 3% 窒素 97%	75	30	102	97.6	13.2	8
G	なし	—	—	95	80.3	13.0	8

【0065】3. 磁気記録媒体の製法  
磁性粉A～Dを使用した重層構成の磁気テープを作成するため以下の磁性層の組成物と下層用非磁性層の組成物

(磁性層の組成物)

強磁性合金粉末

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体

( $-SO_3Na$ 基を $1 \times 10^{-4}$  eq/g含有)

重合度 300

ポリエステルポリウレタン樹脂

(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MD

I

$= 0.9 / 2.6 / 1$

$-SO_3Na$ 基  $1 \times 10^{-4}$  eq/g含有)

人工ダイヤモンド(平均粒子径 8nm)

DN-001(粒状 $\alpha-Fe_2O_3$  平均粒子径 10nm)

有機顔料分散剤(表3)

ブチルステアレート

ステアリン酸

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1:1 混合溶剤

【0067】

(下層用非磁性層の組成物)

針状ヘマタイト

(BET法による比表面積  $55 m^2/g$ ,

つ後処理を行った。その後VSMを用いて外部磁界1591kA/mでHと飽和磁化を測定した。透過型電顕で金属部の粒子径と変動係数を測定した。

【0062】

【表1】

殿させ、遠心分離した。遠心分離物を125℃に保たれた窒素雰囲気スプレードライヤー中で噴霧乾燥し、乾燥粉を捕集した。乾燥粉のX線回折は、fcc構造であった。得られた磁性粒子を回転式加熱炉に入れ、表2に示す酸化剤と処理条件で回転させつ後処理を行った。その後VSMを用いて外部磁界10kOeでHと飽和磁化を測定した。透過型電顕で粒子径を測定した。

【0064】

【表2】

を作成した。

【0066】

100部

13部

5部

1部

4部

3部

3部

3部

340部

80部

平均長軸長 0.10 $\mu$ m, 針状比 7, pH 8.8, アルミ処理 $Al_2O_3$ として1質量%)	
カーボンブラック	20部
(平均一次粒子径 17 nm, DBP及油量 80 ml/100 g, BET法による表面積 240 m <sup>2</sup> /g, pH 7.5)	
結合剤樹脂	
塩化ビニル共重合体	12部
(-SO <sub>3</sub> Na基を1×10 <sup>-4</sup> eq/g含有 重合度 300	
ポリエステルポリウレタン樹脂	5部
(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI	
I	
=0.9/2.6/1	
-SO <sub>3</sub> Na基 1×10 <sup>-4</sup> eq/g含有)	
フェニルフォスホン酸	3部
ブチルステアレート	3部
ステアリン酸	3部
メチルエチルケトンとシクロヘキサノン1:1混合溶剤	280部

【0068】上記の磁性塗料及び非磁性塗料のそれぞれについて、顔料、ポリ塩化ビニル、有機顔料分散剤、フェニルフォスホン酸と処方量の50質量%の各溶剤をニーダで混練したのち、ポリウレタン樹脂と残りの成分を加えてサンドグラインダーで分散した。得られた分散液にイソシアネートを非磁性層の塗布液には15部、磁性層の塗布液には14部を加え、さらにそれぞれにシクロヘキサノン30部を加え、1  $\mu$ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0069】得られた下層非磁性層用の塗布液を厚さ7  $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート支持体上に乾燥後の厚さが1.5  $\mu$ mとなるように塗布し、さらにその直後下層非磁性層用塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層の厚みが0.10  $\mu$ mとなるように湿式同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させ長手配向した。この時の配向磁石は希土類磁石(磁束密度500mT)を通過させ一部乾燥後に、超伝導磁石(磁束密度1.5T)を通過させた。その後バックコート層を塗布し、乾燥、巻き取り後、金属ロールより構成される7段カレンダーでロール温度を90℃にしてカレンダー処理を施して、ウェーブ状の磁気記録媒体を得、それを8mm幅にスリットして8mmビデオテープのサンプルを作成した。得られたサンプルを振動試料型磁力計で測定した磁気特性、表面光沢、表面粗さ、電磁変換

特性を測定した。磁気特性は振動試料型磁力計(東英工業製)を使用し外部磁場796kA/mで配向方向に平行に測定した。

【0070】電磁変換特性の測定法は次の方法によった。データー記録用8ミリデッキにMIGヘッド(ヘッドギャップ0.2  $\mu$ m,トラック幅17  $\mu$ m,飽和磁束密度1.6 T,アジマス角20°)と再生用MRヘッド(SALバイアス,MR素子はFe-N,トラック幅6  $\mu$ m,ギャップ長0.2  $\mu$ m,アジマス角20°)を搭載した。MIGヘッドを用いて、テープとヘッドの相対速度を10.2 m/秒とし、1/2 Tb ( $\lambda=0.5 \mu$ m)の入出力特性から最適記録電流を決めこの電流で信号を記録し、MRヘッドで再生した。C/Nは再生キャリアのピークから消磁ノイズまでとし、スベアナの分解能バンド幅は100 kHzとした。比較例-21を使用したテープに対する特性で表わした。

【0071】表面光沢は、スガ式光沢度計を使用し、60度反射の光沢を測定した。表面粗さは、WYKO社(USアリゾナ州)製の光干渉3次元粗さ計「TOPO-3D」を使用し250  $\mu$ m角の試料面積を測定した。測定値の算出にあたっては、傾斜補正、球面補正、円筒補正等の補正をJIS-B601に従って実施し、中心面平均粗さRa1を表面粗さの値とした。

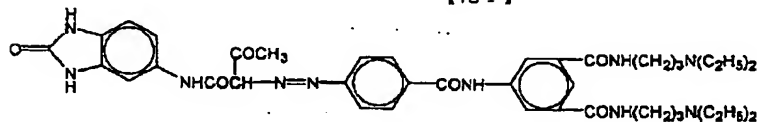
【0072】

【表3】

表3

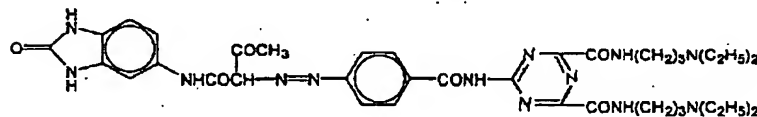
番号	磁性粉	分散剤の種類	光沢	Ra (nm)	Mag 厚 (μm)	Hc (kA/m)	Mr-δ (mT μ)	出力	C/N
実・21	A	なし	180	2.5	0.10	265	19.9	3.5	8.6
実・22	A	I	220	2.0	0.11	271	20.5	4.9	5.2
実・23	A	II	210	2.1	0.11	268	20.2	4.6	5.0
実・24	B	I	235	1.9	0.11	293	21.6	5.2	5.5
実・25	C	なし	190	2.4	0.10	274	21.9	3.8	3.9
実・26	C	I	245	1.8	0.10	280	22.2	5.3	5.8
実・27	C	II	240	1.9	0.10	277	22.1	5.0	5.5
実・28	D	I	145	2.6	0.10	240	17.1	2.5	2.0
実・29	D	II	140	2.7	0.11	235	17.1	2.3	2.0
比・21	D	なし	100	3.2	0.11	229	16.8	0.0	0.0

## 【0073】化合物I



## 【化1】

## 【0074】化合物II



## 【化2】

【0075】表3の結果は、炭素被覆超微粒子強磁性粉末を表面酸化処理した磁性粉末(磁性粉A, B, C)と結合剤からなる磁性塗料、炭素被覆超微粒子強磁性粉末(磁性粉D)、分散剤及び結合剤からなる磁性塗料、あるいは炭素被覆超微粒子強磁性粉末を表面酸化処理した磁性粉末、分散剤及び結合剤からなる磁性塗料は、いずれも表面酸化処理を施さない磁性粉に分散剤を用いないで作製した磁性塗料に比較して分散性が顕著に優れてお

り(光沢値、表面粗さに反映)、その結果磁性体の出力、C/Nで代表される電磁変換特性の顕著な改良が示されている。

## 【0076】3. 磁気記録媒体の製法

磁性粉E、F、Gを使用した重層構成の磁気テープを作成するため以下の磁性層の組成物と下層用非磁性層の組成物を作成した。

(磁性層の組成物)

強磁性合金粉末

100部

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体

12部

( $-\text{SO}_3\text{K}$ 基を $1 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有)

重合度 300

ポリエステルポリウレタン樹脂

3部

(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

I

$= 0.9 / 2.6 / 1$

$-\text{SO}_3\text{Na}$ 基  $1 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有)

人工ダイヤモンド(平均粒子径 8nm)

1部

DN002(粒状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  平均粒子径 20nm)

3部

有機顔料分散剤(I)

3部

ブチルステアレート

3部

ステアリン酸

3部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン1:1混合溶剤

330部

【0077】上記の磁性塗料について、磁性体、ポリ塩化ビニル、有機顔料分散剤と処方量の50質量%の各溶剤をニーダで混練したのち、ポリウレタン樹脂と残りの

成分を加えてサンドグラインダーで分散した。得られた分散液にイソシアネートを非磁性層の塗布液には15部、磁性層の塗布液には14部を加え、さらにそれぞれ

にシクロヘキサノン30部を加え、 $1\mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0078】2で得られた下層非磁性層用の塗布液を厚さ $6\mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレート支持体上に乾燥後の厚さが $1.8\mu\text{m}$ となるように塗布し、乾燥後した。金属ロールより構成される7段カレンダーでロール温度を $80^\circ\text{C}$ にしてカレンダー処理を施した後、その上に磁性層の厚みが $0.10\mu\text{m}$ となるようにグラビア方式で塗布しスミージング処理を行い、磁性層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させた。配向磁石は、希土類磁石(磁束密度 $500\text{mT}$ )を通過させ一部乾燥後に超伝導磁石(磁

表4

番号	磁性粉	分散剤の種類	光沢	Ra (nm)	Mag厚 ( $\mu\text{m}$ )	Hc (kA/m)	Mr- $\delta$ (mT $\mu$ )	出力	C/N
実-31	E	なし	190	2.4	0.10	105	28.8	3.2	3.0
実-32	E	I	210	2.2	0.10	104	29.0	3.3	3.8
実-33	F	なし	203	2.5	0.11	109	30.6	3.7	3.5
実-34	F	I	218	2.2	0.11	110	30.6	3.7	4.0
実-35	G	I	155	2.5	0.10	98	25.2	2.3	2.0
比-31	G	なし	100	2.8	0.10	94	24.4	0.0	0.0

20

【0080】表4の結果は、炭素被覆超微粒子強磁性粉末を表面酸化処理した磁性粉末(磁性粉E、F)と結合剤からなる磁性塗料、炭素被覆超微粒子強磁性粉末(磁性粉G)、分散剤及び結合剤からなる磁性塗料、あるいは炭素被覆超微粒子強磁性粉末を表面酸化処理した磁性粉末、分散剤及び結合剤からなる磁性塗料は、いずれも表面酸化処理を施さない磁性粉に分散剤を用いないで作製した磁性塗料に比較して分散性が顕著に優れており(光沢値Reに反映)、その結果磁性体の出力、C/Nで代表される電磁変換特性の顕著な改良が示されている。

30

【0081】

【発明の効果】本発明の炭素被覆超微粒子強磁性粉末を

束密度 $1.5\text{T}$ )よりなる配向装置を通過させ長手配向した。その後バックコート層を塗布し、乾燥、巻き取り後、金属ロールより構成される7段カレンダーでロール温度を $90^\circ\text{C}$ にしてカレンダー処理を施して、ウェブ状の磁気記録媒体を得、それを $8\text{mm}$ 幅にスリットして $8\text{mm}$ ビデオテープのサンプルを作成した。得られたサンプルを2と同様に振動試料型磁力計で測定した磁気特性、表面光沢、表面粗さ、電磁変換特性を測定した。比較例-31を使用したテープに対する特性で表わした。

【0079】

【表4】

表面酸化処理した磁性粉末と結合剤からなる磁性塗料、炭素被覆超微粒子強磁性粉末、分散剤及び結合剤からなる磁性塗料、あるいは炭素被覆超微粒子強磁性粉末を表面酸化処理した磁性粉末、分散剤及び結合剤からなる磁性塗料は、いずれも分散性がすぐれ、低ノイズでかつ大面積の磁気記録媒体を得ることができる。とくに表面酸化処理を施した粉末を用いた塗料は、余分な炭素が酸化除去され、分散剤を用いた塗料は安定性が高く、いずれも飽和磁化が増加するだけでなく、粒子表面に官能基を導入することができて結合剤に分散したときの分散性が向上する。その結果表面粗さが小さくなり、出力、C/Nとも処理なしに比較して大幅に改良できる。

【手続補正書】

【提出日】平成13年3月5日(2001.3.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】このようにして得られた炭素被覆超微粒子磁性体は、独立した粒子として得られているが、更に分散性を向上させるために、粒子の表面を酸化処理するか、あるいは分散剤を添加するか、あるいはその両方を行ない、結合剤に分散させた状態で塗布液とする。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】本発明の磁性層に用いられる研磨剤としては、平均粒子径が $2\sim 150\text{nm}$ のである粒子が有効であり、好ましくは $5\sim 100\text{nm}$ である。 $\alpha$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、人工ダイヤモンド、 $\text{GeO}_2$ をはじめとするフラーレン、カーボンナノチューブ、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等が使用される。これらの研磨剤の例として、住友化学性 $\alpha$ -アルミナHT-100、HT-82、HT-80、HT70、グラファイトと火薬を混合し爆発させた平均径 $4\sim 10\text{nm}$ の人工ダイヤモンド、東名ダイヤモンド製MD100(平均径 $\sim 100\text{nm}$ )、戸田工業社製 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ DN001(平均径 $\sim 10\text{nm}$ )、DN002(平均径 $\sim 20\text{nm}$ )、北興化学製 $\text{ZrO}_2$ HZ-N平均径 $\sim 30\text{nm}$ )、HZ-Y3M平均径 $\sim 40\text{nm}$ )などが上げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正内容】

【0071】表面光沢は、スガ式光沢度計を使用し、60度反射の光沢を測定した。表面粗さは、WYKO社（USアリゾナ州）製の光干渉3次元粗さ計「TOPO-3D」を使用し250 $\mu$ m角の試料面積を測定した。測定値の算出にあたっては、傾斜補正、球面補正、円筒補正等の補正をJIS-B601に従って実施し、中心面平均粗さ $R_a$ を表面粗さの値とした。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正内容】

【0080】表4の結果は、炭素被覆超微粒子強磁性粉末を表面酸化処理した磁性粉末（磁性粉E、F）と結合剤からなる磁性塗料、炭素被覆超微粒子強磁性粉末（磁性粉G）、分散剤及び結合剤からなる磁性塗料、あるいは炭素被覆超微粒子強磁性粉末を表面酸化処理した磁性粉末、分散剤及び結合剤からなる磁性塗料は、いずれも表面酸化処理を施さない磁性粉に分散剤を用いないで作製した磁性塗料に比較して分散性が顕著に優れており（光沢値、表面粗さに反映）、その結果磁性体の出力、C/Nで代表される電磁変換特性の顕著な改良が示されている。